明細書

ガスセンサとそれを用いた燃料電池システムおよび自動車 技術分野

- [0001] 本発明は湿気を含む大気と混合した被検出ガスの濃度および湿度を検出するため のガスセンサとそれを用いた燃料電池システムおよび自動車に関する。 背景技術
- [0002] エネルギー、環境問題解決の切り札として期待されている燃料電池が、近年、盛んに開発されている。特に、固体高分子膜を電解質に用いた燃料電池は、動作温度が80℃程度と低く扱いやすいため現在燃料電池開発の主流をなしている。しかし、これは燃料には水素を用いるため、その漏洩に対する安全対策として水素検出用ガスセンサが必要である。
- [0003] 従来提案されているガスセンサは、水素の熱伝導率が他のガスに比べ極めて大きいことを利用し、水素の存在による熱伝導率の変化を発熱素子の温度変化として検出する。例えば空気中に水素が存在すると、発熱素子から奪われる熱量が空気のみの時より多くなり、これにより発熱素子の温度が水素濃度に応じて変化する。そして、この温度変化を温度検出素子の抵抗値の変化として電気的に検出する。
- [0004] このガスセンサに使用される発熱素子(温度検出素子と兼用)として、白金薄膜抵抗体が用いられている。これは薄膜であるがゆえに半導体微細加工技術(マイクロマシン技術)を応用して製造することが可能であり、極微小な発熱素子を形成できる。このため、ガスセンサの応答が速くなるとともに、消費電力が小さくなる。このようなガスセンサは、例えば、特開平8-101156号公報に開示されている。
- [0005] このようなガスセンサを水素漏洩検知に用いる場合、被検出ガスである水素中の湿気の存在が問題となる。すなわち、湿気がなければ発熱素子の抵抗値は水素濃度に応じて変化する。しかし、湿気があるとそれによっても抵抗値が変化し、水素による変化なのか湿気による変化なのかあるいは両者が共存して変化したのかを区別することができない。
- [0006] このため、上述した従来のガスセンサでは、白金薄膜抵抗体からなる発熱素子に流

す電流を変化させる。これにより発熱素子の出力電圧が反応度合いに応じて変化する。そして、各電流を流した時の発熱素子の両端電圧をあらかじめ求めた推定式に 代入し、かつ連立させることにより、その推定式の解から大気ガスの量すなわち各ガスの濃度が求められる。

[0007] 基本的にはこのような解法で複数成分のガス濃度を求めることができる。ここで、問題となるのは燃料電池からの漏洩検知のように、80℃近い温度で水蒸気がほぼ飽和で含有された状態の水素が大気中に漏洩する場合である。各ガス成分の熱伝導率の変化が1次式で表される、もしくは、1次式とみなせる範囲内でしか検出しない用途であれば、チェビシェフの直交多項式を用いて計算できる。しかし、上記の場合は水素に比べ水蒸気が多量にあることが想定される。このとき、それらの混合系の熱伝導率は湿度とともに一旦上昇しピークを持って下降する非線形(二次以上の次数を必ず持つ)な特性を示す。従って、単に推定式を連立させて解くだけでは計算が煩雑になるうえ、湿度に対する解が複数個存在し湿度を一義的に決定できない。そのため水素濃度も一義的に決定できない。

発明の開示

[0008] 本発明のガスセンサは、湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接触する発熱素子と、この発熱素子に電流を流す電源装置と、この発熱素子の両端電圧を測定する電圧計と、を有する。さらにこのガスセンサは、この電圧計の出力電圧から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を有する。演算部は、電源装置により発熱素子に少なくとも3段階以上の電流をステップ状に規定時間連続して流す。そして、それぞれの電流値に対する発熱素子の規定時間経過後の両端電圧値を演算部へ取り込む。さらに、最小電流を流した時の発熱素子の両端電圧値と既知の被検出ガスの濃度であらかじめ求めた0点変動の補正式および感度変動の補正式とから、上記最小電流以外の電流を流した時の発熱素子の両端電圧値を補正することで規格化出力値をそれぞれ求める。この規格化出力値の差と最小電流を流した時の発熱素子の両端電圧値とをパラメータとして用いる湿度相関関数から湿度を求める。そして、規格化出力値の差と最小の電流を流す時の前記発熱素子の両端電圧とをパラメータとして用いる2つの湿度補正値相関関数から、求めた湿度による0点変動および

感度変動を補正し、被検出ガスの濃度を求める。このようにして本発明のガスセンサは、湿度と被検出ガスの濃度とを精度よく出力する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は本発明の実施の形態におけるガスセンサのガス検出部の分解斜視図である。

[図2A]図2Aは本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の概略斜視図である。

[図2B]図2Bは本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の拡大断面図である。

[図3]図3は本発明の実施の形態におけるガスセンサの概略断面図である。

[図4]図4は本発明の実施の形態におけるガスセンサを定置型燃料電池システムに取り付けた際の概略ブロック図である。

[図5]図5は本発明の実施の形態におけるガスセンサを用いた燃料電池自動車の概略構造を示す断面図である。

[図6]図6は本発明の実施の形態におけるガスセンサの概略回路図である。

[図7]図7は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子に加える電流の概略波形図である。

[図8]図8は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が高温発熱時の加湿下における水素濃度出力特性図である。

[図9]図9は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の0点温度特性図である。

[図10]図10は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の温度による感度補正特性図である。

[図11]図11は本発明の実施の形態におけるガスセンサの湿度と0点および感度補 正後の規格化出力の相関図である。

[図12]図12は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の規格化出力差と絶対湿度との相関図である。

「図13]図13は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電

流を流す時の発熱素子両端電圧値の逆数の3乗を乗じた値と絶対湿度との相関図である。

[図14]図14は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差とオフセットとの相関図である。

[図15]図15は本発明の実施の形態におけるガスセンサの図14における湿度補正後の加湿下における水素濃度出力特性図である。

[図16]図16は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電流を流す時の発熱素子両端電圧値の逆数の3乗を乗じた値とオフセットとの相関図である。

[図17]図17は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電流を流す時の発熱素子両端電圧値の3乗を乗じた値と水素感度補正値との相関図である。

[図18]図18は本発明の実施の形態におけるガスセンサの図16および図17における 湿度補正後の加湿下における水素濃度出力特性図である。

[図19]図19は本発明の実施の形態におけるガスセンサの水素濃度と湿度を算出する手順を示すフローチャートである。

符号の説明

[0010] 1 発熱素子

- 2 ベース
- 3 ピン
- 4 ワイヤー
- 5 内孔
- 6 内キャン
- 7 外孔
- 8 外キャン
- 9 網
- 10 台座
- 11 発熱体

- 12 ランド
- 13 窪み部
- 16 検出部
- 17 検出回路
- 18 容器
- 19 取出しケーブル
- 20 容器フタ
- 21 耐湿樹脂
- 22 ガス取込口
- 23 ネジ部
- 24, 113 ガスセンサ
- 25 定電流源
- 26 電圧計
- 27 演算部
- 51 水素タンク
- 52 遮断弁
- 53 水素加湿器
- 54, 110 燃料電池
- 55 空気コンプレッサ
- 56 空気加湿器
- 57 燃料電池制御回路
- 58 筐体
- 59 警報器
- 60 換気扇
- 101 本体
- 102 乗車部
- 103 水素タンク収納部
- 104 駆動手段収納部

- 105 床下部
- 106 タンク
- 107 外側タンク
- 108 内側タンク
- 109 モータ
- 111 タイヤ
- 112 ハンドル

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、本発明の実施の形態を図面に従って説明する。なお、ここでは被検出ガスが 水素であるとして、説明する。
- [0012] 図1は本発明の実施の形態におけるガスセンサのガス検出部の分解斜視図である。図2Aは本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の概略斜視図である。図2Bは本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の拡大断面図である。図3は本発明の実施の形態におけるガスセンサの概略断面図である。
- [0013] 図1において、発熱素子1はベース2上に固定されている。ベース2には、それを貫通するように2本のピン3が設けられている。2本1組の金製のワイヤー4の2組がピン3の頂面と発熱素子1とを接続している。ワイヤー4を2本1組としているので、万一ワイヤー4のうち1本が断線しても、もう1本が接続されているのでガスセンサを使い続けられ信頼性が向上する。ベース2には4ヶ所の内孔5を有する内キャン6が被せられ、さらに、その上から1ヶ所の外孔7を有する外キャン8が被せられて二重のキャン構成を有する。内孔5および外孔7はベース2に被せた際にずれた位置にあり、互いに対向しない位置になっている。このようにすることで、被検出ガスが直接的に発熱素子1に到らず、被検出ガスの流量によるガスセンサ出力への影響が低減される。ベース2、内キャン6および外キャン8はいずれも抵抗溶接により互いに固定されている。なお、内孔5および外孔7にはステンレス等、金属製の網9が固定されている。
- [0014] 図2A、図2Bに示すように、発熱素子1は、シリコンからなる台座10と、白金薄膜からなる発熱体11を有している。発熱体11は、マイクロマシン加工技術により厚み約1 0マイクロメートルの極薄に加工された窪み部13の表面上に、つづら折れ状に形成さ

れている。このような構成により、発熱体11の熱容量は極めて小さくなっている。発熱体11の両端にはワイヤー4をボンディングするためのランド12が設けられている。なお、発熱体11やランド12の下面には図示していないがシリカからなる絶縁層が形成されている。さらに、発熱体11の上面にも図示していないがシリカからなる保護層が形成されている。

- [0015] 発熱素子1は図1に示したベース2、内キャン6、外キャン8からなるケースに実装されて検出部16が形成される。検出部16は図3に示すようにピン3を検出回路17に挿入しはんだ付けすることにより電気的、機械的に接続される。容器18には検出回路17が挿入されるとともに、検出回路17に接続された取出しケーブル19をあらかじめ通した容器フタ20がはめ込まれている。耐湿樹脂21を容器フタ20に設けられた注入口(図示せず)から検出回路17と容器フタ20の間の空間全体に注入され硬化している。容器18と容器フタ20とは、耐湿樹脂21を注入、硬化後にかしめ固定されている
- [0016] 容器18の底面にはガス取込口22が設けられており、また、側面にはセンサ取付用のネジ部23が加工されている。このようにして、ガスセンサ24が完成する。
- [0017] 次に、ガスセンサの取り付け例について図4、図5を用いて説明する。
- [0018] 図4は本発明の実施の形態におけるガスセンサを定置型燃料電池システムに取り付けた際の概略ブロック図である。図5は本発明の実施の形態におけるガスセンサを用いた燃料電池自動車の概略構造を示す断面図である。
- [0019] まず、定置型燃料電池システムについて固定高分子膜電解質型を例に説明する。 図4において、水素タンク51内の水素は遮断弁52を通って水素加湿器53に導入される。ここで、燃料電池内の固体高分子膜が乾燥するのを防ぐための湿気が与えられる。加湿された水素は燃料電池54の水素極側に導入される。一方、燃料電池54には発電に必要な空気が空気コンプレッサ55により空気加湿器56で加湿され、空気極側に導入される。これにより燃料電池54は発電を行い、太線で示したように燃料電池制御回路57を経て外部に電力を供給する。また、燃料電池54からは発電の結果生成した水が空気と一緒に外部へ排出される。なお、水素タンク51は、改質型の燃料電池システムの場合には改質器と置き換えられる。

- [0020] このような燃料電池システムは全体が筐体58内に収納されている。筐体58内には、図4中に黒丸で示したように、水素タンク51の近傍、燃料電池54の近傍、燃料電池54の空気排出配管内などに水素漏洩を検知するためのガスセンサが配置される。これにより、もし空気排出配管内に設けられたガスセンサ以外のガスセンサが水素漏洩を検知すれば、燃料電池制御回路57は遮断弁52を閉じて、燃料電池54への水素供給を停止する。そして、警報器59と換気扇60とを動作させる。また、空気排出配管内に設けられたガスセンサによって検出された水素濃度が、規定値(例えば、安全をみて水素の爆発限界4%の半分である2%)を超えると、吐出空気流量を増やしてそれ以下の水素濃度になるように空気コンプレッサ55を運転する。また、空気流量の増大に伴う空気中の湿度低下をガスセンサの湿度出力から検知し、既定の湿度に保つように空気加湿器56が制御される。
- [0021] 次に、燃料電池自動車について説明する。図5において、自動車の本体101は、 乗車部102と、水素タンク収納部103と、駆動手段収納部104と、床下部105とがそ れぞれ結合して形成されている。水素タンク収納部103には水素を貯蔵するタンク1 06が設けられている。タンク106は、特に衝突時における水素漏洩に対する安全性 を確保するために、外側タンク107と内側タンク108からなる二重構造となっている。 また、内側タンク108内には水素が貯蔵されている。駆動手段収納部104には本体 101を駆動するためのモータ109が設けられている。床下部105には燃料電池110 が設けられている。
- [0022] タンク106から供給された水素は床下部105に設けられた燃料電池110で電気エネルギーに変換される。そして、変換された電気エネルギーがモータ109に伝達されてタイヤ111を駆動する。なお、タイヤ111の操舵方向は乗車部102内にあるハンドル112でなされる。
- [0023] このような自動車において、それぞれの部分にはガスセンサ113が設けられている。具体的には、乗車部102に設けたガスセンサ113は乗車部102の中で最も上部にあたる天井前部に配置されている。水素タンク収納部103に設けたガスセンサ113はタンク106が二重構造であるため外側タンク107の最上部に配置されている。駆動手段格納部104に設けたガスセンサ113は駆動手段格納部104の中で最も上部にあ

たるボンネット後端部に配置されている。床下部105に設けたガスセンサ113は床下部105の最上部に配置されている。さらに、図示していないが図4と同様に燃料電池110の空気排出配管内にもガスセンサを配置している。

- [0024] これらのガスセンサのうちいずれかが水素漏洩を検知すると、図4で説明したように 燃料電池制御回路57が水素供給源を遮断して燃料電池への水素の供給を止める。 また、警報器59が警報を発する。そして、換気扇60が本体101内を換気する。それ に加えて、乗車部102内に設けられたガスセンサ113は湿度も検知し、通常は乗車 部102内が最適な湿度になるように乗車部102の一部に設けられたエアコンを制御 するのに用いられている。
- [0025] 次に、ガスセンサの動作について説明する。
- [0026] 図6は本発明の実施の形態におけるガスセンサの回路構成を説明するための概略 回路図である。図6において、発熱素子1には電源装置として定電流源25が接続され、さらに発熱素子1の両端電圧を測定する電圧計26が定電流源25と並列に接続されている。定電流源25および電圧計26はさらにマイクロコンピュータを有する演算部27に接続されている。演算部27は定電流源25を制御するとともに、電圧計26の出力から所定の演算を行い、水素濃度や湿度を出力する。
- [0027] 図7は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子に加える電流の概略波形図である。図7に示すように、定電流源25は、演算部27の指示に従って発熱素子1に3段階にステップ状に規定時間連続して電流を流す。なお、3段階以上の電流を流してもよい。本実施の形態では最初の電流値(第1値)が1mA、2回目の電流値(第2値)が7mA、3回目の電流値(第3値)が7.5mAで、それぞれ0.1秒ずつ電流が流れるように制御されている。3回目の電流を流し終えると、演算部27は発熱素子1への電流を止めて1.7秒待つ。この間に発熱素子1が周囲温度まで冷却される。従って、1サイクル2秒の間隔でこれを繰り返して電流が制御される。なお、これらの電流値や時間は本実施の形態の発熱素子1で得られた条件の一例であり、これら数値に何ら限定されるものではない。
- [0028] 演算部27は上記の電流制御を行いながら、各電流値を切り替える直前、すなわち 規定時間経過後に電圧計26で測定される電圧値を取り込む。従って、1サイクル当

たり3点の電圧値を取り込むことになる。ここで、これらの電圧値を電流値の小さい順にT値(第1出力値), L値(第2出力値), H値(第3出力値)とする。

- [0029] T値は発熱素子1への電流値が1mAあるいはそれ以下と小さいため、ほとんど発 熱しない状態での発熱素子1の電圧値に相当する。この場合、発熱素子1は白金測 温体に相当するので、その両端電圧を示すT値はほぼ発熱素子1の周囲温度のみ を表すことになり、ガスの種類による熱伝導の変化はほとんど検出していない。
- [0030] L値およびH値は発熱素子1が発熱した時の発熱素子1の電圧値になる。この場合、ガスの種類や濃度、周囲温度によって発熱素子1から奪われる熱と、自らの発熱との平衡が取れた状態の温度に応じた電圧値が得られる。従って、L値とH値とは、周囲温度とガスの種類や濃度というパラメータが合成された電圧値となる。なお、発熱素子1の発熱温度は流す電流が小さい時のL値の方が当然H値より小さくなる。
- [0031] ここで、代表値としてH値を用いた時の80℃における加湿雰囲気下での水素濃度 依存性を示す。各水素濃度や湿度条件下で出力されるH値は規格化されている。す なわち、非加湿(0%RH:RHは相対湿度)下で、空気のみをガスセンサに流した時 に出力されるH値を0にする。また、水素を1%混合した空気をガスセンサに流した時 に出力されるH値を1とする。結果を示す図8は、発熱素子が高温発熱時の加湿下に おける水素濃度出力特性図である。横軸はガスセンサに流した水素の濃度(%)、縦軸は規格化されたセンサ出力(%H_o)を示す。
- [0032] 図8より、雰囲気中に湿気が含まれるとセンサ出力が、湿度により無視できないほど 大きく変化し、水素検出、湿度検出ともに同レベルの感度を有することがわかる。L値 についても同様である。従って、L値やH値単独では水素検出と湿度検出とを区別し て検出できない。そこで、以下に示す演算を行うことで両者の濃度を出力する。
- [0033] 一般に気体の熱伝導率は温度依存性を有するため、まず周囲温度に相当するT値に対する補正をL値、H値に対して行う。具体的には、最初に0点(乾燥空気だけが存在する場合の出力値)の補正を行う。これは乾燥空気をガスセンサに流した状態で温度を変え、各温度において出力されるT値、L値、H値から補正式を用いて補正する。実際の出力例を図9に示す。
- [0034] 図9は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および

高温発熱時の0点温度特性図である。図9において、周囲温度が-40, 20, 50, 80, 95℃の場合に出力されるT値(周囲温度に相当)を横軸に、L値, H値を縦軸にそれぞれプロットした結果が示されている。L値, H値とも周囲温度に相当するT値によって変化し、0点が温度依存性を持つことがわかる。この結果から、L値, H値に対する0点補正式を最小二乗法で二次近似して求めると、以下のようになる。

- [0035] $L0 = -0.1708 \times T^2 + 6.2123 \times T + 1.3174$ (1)
 - $H0 = -0.0349 \times T^2 + 6.2338 \times T + 1.7232$ (2)

ある任意の湿度、水素環境下で出力されるL値、H値のうち、0点の温度依存による 影響分L0, H0は周囲温度に相当するT値を(1), (2)式に代入することで得られる 。従って、任意環境下のL値、H値を0点補正した値ZL、ZHは次式で求められる。

[0036] ZL=L-L0 (3)

ZH=H-HO (4)

なお、(1),(2)式で二次近似を採用し、一次近似に比べて補正誤差が小さくなっている。

- [0037] 次に、周囲温度による感度補正について説明する。一般に気体の熱伝導率は同じ 濃度のガスが存在していても周囲温度に応じて変化する。すなわち、熱伝導率のガス感度が温度特性を有する。このため、乾燥空気に水素を一定濃度(ここでは1%) 混合したガスをガスセンサに流した状態で温度を変え、各温度において出力されるT値, L値, H値から補正式を用いて補正する。ここで、前述のように温度を変えると0点も変化するので、L値, H値の値は(3), (4)式によりあらかじめ0点補正した値(ZL, ZH)に対して感度補正を行う。
- [0038] 1%水素を含む乾燥空気に対する出力値ZL, ZH(=1%水素感度)の実際の温度 依存性を図10に示す。周囲温度は0点補正の時と同様に変化させている。また、横軸にはT値(周囲温度に相当)を、縦軸にはZL, ZHをそれぞれプロットしている。図 10より、1%水素に対する感度も温度依存性を持つことがわかる。ZL, ZHに対する 感度補正式を最小二乗法で二次近似して求めると、以下のようになる。
- [0039] $ZL1 = -0.2053 \times T^2 + 0.1544 \times T 0.0565$ (5)
 - $ZH1 = -0.2656 \times T^2 + 0.2068 \times T 0.0745$ (6)

ここで、ZL1, ZH1は温度による感度補正係数である。これにより、任意環境下の 出力値ZL, ZHを感度補正して水素濃度に規格化した値KL, KHは次式で求めら れる。

- [0040] KL=ZL/ZL1 (7) KH=ZH/ZH1 (8)
 - (7), (8)式により、KL(第1規格化出力値), KH(第2規格化出力値)の単位は水 素濃度の%(以下、%H₂)に規格化される。なお、(5), (6)式でも0点補正時と同様 二次近似を採用し、一次近似に比べて補正誤差を小さくしている。
- [0041] 次に、湿度出力を求める手法について説明する。湿度出力は、図8で示したオフセット(水素濃度が0のときのセンサ出力)に表されるように、湿度に対して非線形な特性を有する。
- [0042] 図11は本発明の実施の形態におけるガスセンサの湿度と0点および感度補正後の 規格化出力の相関図である。すなわち、水素を含まない80℃の湿り空気における相 対湿度RHに対するKL, KHの相関図である。横軸はRHを左縦軸はKL, KHをそ れぞれ示す。図11において、規格化出力値KL, KHの相対湿度RHに対する特性 は、いずれもピークを持つ非線形特性を有する。また、この特性は、湿り空気の持つ 熱伝導特性を直接表している。従って、相対湿度RHに対するKL, KHの近似式は 必ず二次以上の方程式で表さなければならない。よって、この近似式(推定式)を用 いて連立方程式を解くと解が複数存在することになり、一義的に湿度を、ひいては水 素濃度を決定できない。
- [0043] しかし、湿り空気のような混合ガスの熱伝導率をSutherland—Wassiljewa型理論式から計算すると、例え同濃度の混合ガスでも温度が変わると熱伝導率が変化する。これは、式中の結合係数や構成ガスの純成分の熱伝導率が温度特性を持つためである。従って、発熱素子1の発熱温度が異なると、同湿度下であっても湿度感度が互いに異なる。これは、図11でKLのプロットとKHのプロットとが異なることからも裏付けられる。この点に着目し、異なる発熱温度における発熱素子1の出力(ここではKL,KHに相当)の差を上記理論式から計算すると、ガスセンサの使用湿度範囲では略線形特性になる。実際にKLとKHの差(=Hum)を求めた結果は図11に示されてい

る(縦軸は右側を参照のこと)。図11より、相対湿度RHに対するHumは略線形特性を示し、これも理論計算を裏付けている。これらのことから、Humを求めることにより湿度を一義的に決定できる。なお、Humは水素感度で規格化したKLとKHの差であるから、湿度に相当する。Humは、数学的にも任意の環境における出力のうち水素濃度の影響を差し引いた値である。

- [0044] 図12は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および 高温発熱時の規格化出力差と絶対湿度との相関図である。実際にHumを求めて絶 対湿度との相関をプロットしている。図12において、横軸はKLとKHの差であるHu m(=KH-KL)を、縦軸は絶対湿度AHをそれぞれ示す。なお、ここでは温度が変 化した際の湿度特性を同一のグラフ上で表すために絶対湿度AHを用いている。図 12より、Humに対する絶対湿度AHの相関は、ピークを持つ非線形特性ではなく一 義的に湿度を決定できる略線形特性である。
- [0045] しかし、図12におけるHumから求められる絶対湿度AHの値は、各プロットから最小二乗法より求めた近似曲線と比較すると、特に高湿度の場合に誤差が大きい。これは、HumとAHの相関は温度によって変化するからである。図12でプロットの温度毎の特性を詳細に検討すると、一定温度下であればプロットはほぼ同じ曲線上に乗ることからわかる。このため、絶対湿度AHの値は一本の補正曲線では補正しきれない。
- [0046] HumとAHの相関が温度によって変化することは、周囲温度が変わると定電流駆動をしている発熱素子1の発熱温度が変わってしまうことに起因する。上記熱伝導理論式に同様の条件を与えて、温度を変えた時のHumと熱伝導率(AHに相当)の相関を演算しても同等の結果を得る。これは、温度による影響が残存していることを意味する。
- [0047] 絶対湿度AHの値にこの程度の誤差があっても許される用途であれば、図12の特性からAHを求めても構わない。例えば、乗車部内のエアコン制御用の湿度測定のように厳密な湿度を特に必要としない場合は、問題ない。しかしながら、燃料電池システムの空気流量の制御を行うようなより精度が要求される用途においては、温度による変化をさらに補正する必要がある。

- [0048] 絶対湿度AHの精度を向上させるために、図12のHumに温度の関数を導入し、見かけ上プロットが一本の補正曲線に乗るような関数を見つけることを考える。簡単には温度毎の補正値を変換表にしてメモリーに記憶させ温度データから参照する方法が考えられる。しかし、その方法では温度毎の補正曲線を求める必要があるため、ガスセンサ量産時に極めて煩雑であるうえメモリーも多く必要となりコスト的にも不利となる。
- [0049] そこで、本発明の実施の形態におけるガスセンサでは、いろいろな温度関数の導入方法を検討した結果、温度を表すTの逆数を3乗してHumに乗じたものと絶対湿度AHの相関をプロットすると最も補正精度が上がることがわかった。また、上記熱伝導理論式から、このように演算するとAHの精度が最も良くなることを確認した。さらに、上記熱伝導理論式を用いるので、このガスセンサに必要なメモリも少なくコストも低減することができる。
- [0050] このような補正を行った結果を図13に示す。図13は、本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電流を流す時の発熱素子両端電圧値の逆数の3乗を乗じた値と絶対湿度AHとの相関図である。横軸はHum×(1/T)³を、縦軸は絶対湿度AHをそれぞれ示す。図13より温度が変わっても各温度でのプロットはほぼ一本の補正曲線上に乗ることがわかる。これは、絶対湿度AHの精度が向上することを意味する。両者の相関を最小二乗法で3次近似した演算式(湿度相関関数)を次式に示す。
- [0051] $AH = -0.0027 \times (Hum/T^3)^3 + 0.1935 \times (Hum/T^3)^2 + 3.1025 \times Hum/T^3 + 0.7809$ (9)

従って、パラメータとして規格化出力差Humと周囲温度に相当するT(最小の電流を流す時の発熱素子の両端電圧値)とを湿度相関関数(9)式に代入すれば、絶対湿度AHを求めることができる。なお、3次近似を採用することにより、低次の近似と比べて補正誤差を小さくしている。

- [0052] また、本実施の形態ではAHを絶対湿度の単位で求めたが、AHとTとから既知公 式などを用いて相対湿度を求めることも可能である。
- [0053] 次に、水素濃度を求める手法について説明する。

- [0054] 図8よりセンサ出力からオフセットを差し引けば湿度補正を行えることがわかる。この オフセットは湿度に応じて変化するため、湿度を表すHumとオフセットの相関を求め れば湿度補正が可能となる。この結果を図14に示す。
- [0055] 図14は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差とオフセットとの相関図である。横軸はHumを、縦軸は図8から求めたオフセットOffをそれぞれ示す。図14よりHumによってセンサ出力から差し引くべきオフセットOffの値を一義的に決定できる。実際には、図14に示した各プロットから最小二乗法により求めたHumとオフセットOffの近似曲線の関係式にHumを代入することで、オフセットOffを求めることができる。そして、このオフセットOffを規格化出力値KHから差し引けば、水素出力Outを求めることができる。
- [0056] 実際にこのような演算を行って図8を補正した結果を図15に示す。
- [0057] 図15は本発明の実施の形態におけるガスセンサの図14における湿度補正後の加湿下における水素濃度出力特性図である。図15において、横軸は被検出ガス中の水素濃度、縦軸は水素出力Outである。図8と比較して極めて大きかったオフセットが大きく低減できる。しかし、0点精度が不十分な傾向にあることがわかる。さらに詳細を検討すると、水素濃度感度(傾き)も湿度によって変化していることがわかる。
- [0058] この状態でHumからオフセットOffを求めて湿度補正すれば水素濃度の誤差も大きくなる。図12で説明したように、図15においても各プロットと近似曲線との誤差が大きいためである。
- [0059] 図14においても、プロットの温度毎の特性を見ると、一定温度下であればプロットはほぼ同じ曲線上に乗る。よって、HumとオフセットOffの相関は温度によって変化し一本の補正曲線で補正しきれない。上記熱伝導理論式からHumと熱伝導率(オフセットOffに相当)の温度変化を演算すると同等の結果を得る。これは温度による影響が残存していることを意味する。
- [0060] 従って、精度が重要となる燃料電池システムの水素漏洩のような安全確保に関する 用途には温度による変化をさらに補正する必要がある。
- [0061] 精度の高い温度補正をするためには、図12で説明したように、図14のHumに温度の関数を導入し、見かけ上各プロットが一本の補正曲線に乗るような関数を見つけ

なければならない。

- [0062] 上記の観点から、発明者はいろいろな温度関数の導入方法を検討した。その結果 、温度を表すTを3乗してHumに乗じたものとオフセットOffの相関をプロットすると最 も補正精度が上がることを見い出した。また、上記熱伝導率理論式から、このように演 算するとオフセットOffの精度が最も良くなることを確認した。
- [0063] このような補正を行った結果を図16に示す。図16は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電流を流す時の発熱素子の両端電圧値の逆数の3乗を乗じた値とオフセットとの相関図である。横軸はHum×T³を、縦軸はオフセットOffをそれぞれ示す。図16より、温度が変わっても各温度でのプロットはほぼー本の補正曲線上に乗っている。これは、オフセットOffの精度が向上していることを意味する。両者の相関を最小二乗法で3次近似した演算式(0点変動補正用第1湿度補正値相関関数)を次式に示す。
- [0064] Off=0. $0244 \times (\text{Hum} \times \text{T}^3)^3 0.38 \times (\text{Hum} \times \text{T}^3)^2 + 1.9029 \times \text{Hum} \times \text{T}^3 + 0.0389$ (10)

従って、パラメータとして規格化出力差Humと周囲温度に相当するT(最小の電流を流す時の発熱素子の両端電圧値)を0点変動補正用第1湿度補正値相関関数(10)式に代入すれば、オフセットOffを求めることができる。なお、3次近似を採用し、低次の近似に比べ補正誤差を小さくしている。

[0065] これらより湿度補正後の水素出力Outは次式より得られる。

[0066] Out=KH-Off (11)

基本的には以上の演算により、水素のみの濃度出力を示す水素出力Outを得ることができる。しかし、実際には周囲温度に相当するTを測定する際に、発熱素子1に1mAの電流を流すことにより発熱素子1が極僅かに発熱するので、Tが僅かな湿度感度や水素感度を持つ。このため、図15に示したように湿度によって水素出力Outの傾き(=水素感度)が変化する。また、この状態で上記(1)式から(11)式の補正演算を行うと、水素出力Outには誤差が発生する。

[0067] そこで、このような感度誤差を低減するために、各湿度に対する水素感度補正値H umKを求めた。ここで、HumKは、図15における各湿度での傾きである。このHum

Kが湿度に相当する $Hum \times T^3$ とどのような相関を持つかを示したものが図17である。図17は本発明の実施の形態におけるガスセンサの規格化出力差に最小の電流を流す時の発熱素子の両端電圧値の3乗を乗じた値と水素感度補正値との相関図である。図17において横軸は $Hum \times T^3$ 、縦軸は水素感度補正値Hum Kをそれぞれ示す。

- [0068] 図17よりHum×T³(湿度に相当)が大きくなるとHumKは1より小さくなる。すなわち、図15におけるグラフの傾き(水素濃度感度)が小さくなる。従って、湿度に応じてこの相関からその傾きを補正すれば、どのような湿度下でも水素感度が等しくなり、ガスのセンサの精度が向上する。
- [0069] 図17における各プロットに対する相関関係を最小二乗法で3次近似した演算式(感度変動補正用第2湿度補正値相関関数)として求めた。その結果を次式に示す。
- [0070] HumK=0. $0054 \times (\text{Hum} \times \text{T}^3)^3 0. 0517 \times (\text{Hum} \times \text{T}^3)^2 + 0. 0581 \times \text{Hu}$ m×T³+1. 0088 (12)

従って、パラメータとして規格化出力差Humと周囲温度に相当するT(最小の電流を流す時の発熱素子の両端電圧値)を感度変動補正用第2湿度補正値相関関数(12)式に代入すれば、HumKを求めることができる。なお、3次近似を採用し、低次の近似に比べ補正誤差を小さくしている。

- [0071] これらより、感度補正後の最終の水素濃度出力H2は次式より得られる。
- [0072] H2=Out/HumK (13)

以上のような演算を行って水素濃度出力H2を求めた結果を図18に示す。図18は本発明の実施の形態におけるガスセンサの図16および図17における湿度補正後の加湿下における水素濃度出力特性図である。図18の横軸は被検出ガスの水素濃度を示し、縦軸は補正後のセンサ出力である水素濃度出力H2を示す。図15と比べの点や感度の誤差が極めて少なく、精度±0.1%H₂の高精度なガスセンサが得られた。

- [0073] このように、本発明に係るガスセンサは、上記(1)式から(13)式に表した補正式で 演算することによって、極めて高精度に湿度および水素濃度を同時に検出できる。
- [0074] また、(13)式まで示した演算はいずれも簡単な四則演算である。このため、従来の

技術ように連立方程式を二次以上の次数で計算するのに比べ複数の解が存在する ことなく正確に、さらに演算速度が極めて速く、応答性のよいガスセンサが実現できる 。従って、湿度が影響する系のような場合には本実施の形態の計算方法が極めて有 利である。

- [0075] 以上の計算手法は演算部27にプログラムされている。演算部27は、ガスセンサ動作時に得られる発熱素子1の出力T値, L値, H値が入力されると、上記(1)式から(13)式の計算を行い湿度、水素濃度を出力する。この計算手順サブルーチンを図19のフローチャートに示す。すなわち、図19は本発明の実施の形態におけるガスセンサの水素濃度と湿度を算出する手順を示すフローチャートである。
- [0076] まず、発熱素子1に最初の電流(ここでは1mA)を流す(S1)。次に規定時間(0.1秒)待ち(S2)、規定時間経過後の発熱素子1の両端電圧T値を読み込む(S3)。次に、発熱素子1に2回目の電流(ここでは7mA)を流し(S4)、規定時間(0.1秒)待ち(S5)、発熱素子1の両端電圧L値を読み込む(S6)。同様に、発熱素子1に3回目の電流(ここでは7.5mA)を流し(S7)、規定時間(0.1秒)待ち(S8)、発熱素子1の両端電圧H値を読み込み(S9)、発熱素子1への電流を止める。次に、(1)式から(4)式を用いて温度による0点補正計算を行い(S10)、その結果を用いて(5)式から(8)式により温度による感度補正計算を行う(S11)。次に、(9)式より湿度計算を行い(S12)、(10)式から(13)式により湿度補正を行うことで水素濃度を計算する(S13)。最後に水素濃度と湿度を出力する(S14)。以上の動作を1サイクルとして繰り返し、水素濃度と湿度を出力し続ける。このように検知を繰返すことにより、水素濃度と湿度と湿度とが経時的に監視される。
- [0077] なお、本実施の形態では水素濃度と湿度のみを出力しているが、必要に応じてT 値の値から周囲温度を出力するようにしてもよい。
- [0078] 以上の構成、動作により、水素と水蒸気が共存した環境下において水素濃度と湿度を区別して高精度に検出することができるガスセンサが得られる。また、本実施の形態では水蒸気と水素とが共存する場合について説明しているが、水素以外の他のガスとの組み合わせにおいても同様にしてそのガスの濃度を出力することができる。産業上の利用可能性

WO 2005/100966 PCT/JP2005/007061

[0079] 以上のように本発明のガスセンサは、湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接 触する発熱素子と、この発熱素子に電流を流す電源装置と、この発熱素子の両端電 圧を測定する電圧計と、を有する。さらにこのガスセンサは、この電圧計の出力電圧 から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を有する。演算部は、電源 装置により発熱素子に少なくとも3段階以上の電流をステップ状に規定時間連続して 流す。そして、それぞれの電流値に対する発熱素子の規定時間経過後の両端電圧 値を演算部へ取り込む。さらに、最小電流を流した時の発熱素子の両端電圧値と既 知の被検出ガスの濃度であらかじめ求めた0点変動の補正式および感度変動の補 正式とから、上記最小電流以外の電流を流した時の発熱素子の両端電圧値を補正 することで規格化出力値をそれぞれ求める。この規格化出力値の差と最小電流を流 した時の発熱素子の両端電圧値とをパラメータとして用いる湿度相関関数から湿度 を求める。そして、規格化出力値の差と最小の電流を流す時の前記発熱素子の両端 電圧とをパラメータとして用いる2つの湿度補正値相関関数から、求めた湿度による0 点変動および感度変動を補正し、被検出ガスの濃度を求める。このようにして本発明 のガスセンサは、湿度と被検出ガスの濃度とを精度よく出力する。

[0080] 従って、特に高温高湿環境になり得る燃料電池システムの湿度および水素漏洩を 検出する用途に有用である。

請求の範囲

[1] 湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接触する発熱素子と、

前記発熱素子に電流を流す電源装置と、

前記発熱素子の両端電圧を測定する電圧計と、

前記電圧計の出力電圧から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を備え、

前記演算部は、

- A) 前記電源装置を制御し、前記発熱素子に少なくとも第1値と、前記第1値より大きい第2値、第3値の電流を順次ステップ状に規定時間連続して流し、
- B)前記第1値、前記第2値、前記第3値に対する、前記発熱素子の規定時間経 過後の両端電圧である第1出力値、第2出力値、第3出力値を前記電圧計からそれ ぞれ取り込み、
 - C) 前記第1出力値から周囲温度を求め、
- D) 求められた前記周囲温度と、乾燥空気だけが存在する場合に前記電圧計が 出力する0点出力とにより前記第2出力値と前記第3出力値とを補正する補正式と、 濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた、前記発熱素子の感度の補正式とから、 前記第2出力値と前記第3出力値とを補正して、前記第2値に対する第1規格化出力 値と、前記第3値に対する第2規格化出力値とをそれぞれ求め、
- E)前記第1規格化出力値と前記第2規格化出力値との差と、前記第1出力値とを パラメータとして用いた湿度相関関数から湿度を求め、
- F)前記第1規格化出力値と前記第2規格化出力値との差と、前記第1出力値とをパラメータとして用いた第1湿度補正値相関関数から前記Eのステップで求められた湿度による0点変動を補正し、かつ、前記第1規格化出力値と前記第2規格化出力値との差と、前記第1出力値とをパラメータとして用いた第2湿度補正値相関関数から前記Eのステップで求められた湿度による感度変動を補正することにより前記被検出ガスの濃度を求める、

ガスセンサ。

[2] 前記演算部は前記A~前記Fのステップを繰返す、

請求項1記載のガスセンサ。

[3] 前記第1値は1mA以下である、

請求項1記載のガスセンサ。

[4] 前記湿度相関関数に与えるパラメータは、前記第1規格化出力値と前記第2規格 化出力値との差と前記第1出力値の逆数を累乗した値を乗じて求める、 請求項1記載のガスセンサ。

[5] 前記累乗は3乗である、

請求項4記載のガスセンサ。

[6] 前記湿度相関関数は3次方程式で表わされる、

請求項1記載のガスセンサ。

[7] 前記第1規格化出力値と前記第2規格化出力値との差と、前記第1出力値を累乗 した値とを乗じた値を、前記第1湿度補正値相関関数および前記第2湿度補正値相 関関数のパラメータとして用いる、

請求項1記載のガスセンサ。

[8] 前記累乗は3乗である、

請求項7に記載のガスセンサ。

[9] 前記第1湿度補正値相関関数および前記第2湿度補正値相関関数は、3次方程 式で表される、

請求項1記載のガスセンサ。

[10] 前記発熱素子は、

シリコンからなる台座と、

前記台座上に形成された絶縁層と、

前記絶縁層上に形成された発熱体と、を有し、

前記台座の前記発熱体を有する前記絶縁層の下に窪み部を設けた、

請求項1記載のガスセンサ。

[11] 前記発熱素子は白金薄膜を有する、

請求項1記載のガスセンサ。

[12] 水素濃度を出力する請求項1記載のガスセンサと、

水素を燃料として発電する燃料電池と、

前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、前記燃料電池への水 素供給を停止するように制御する制御回路と、を備えた、

燃料電池システム。

[13] 前記燃料電池へ水素を供給する流通路と、

前記流通路を含む空間を換気する換気部と、をさらに備え、

前記制御回路は、前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、前 記換気部を制御して前記空間を換気する、

請求項12記載の燃料電池システム。

[14] 前記燃料電池に接続された空気コンプレッサと、

前記空気コンプレッサに接続された空気加湿器と、

前記燃料電池から空気を排出する排出路と、をさらに備え、

前記排出路内の水素濃度が規定値を超えたことを前記ガスセンサが検出した場合、前記空気コンプレッサは前記排出路から排出される空気量が多くなるように制御され、前記ガスセンサにより検出される湿度出力に基づいて前記空気加湿器は規定湿度を維持ように制御される、

請求項12または請求項13のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

[15] 乗車部を形成する本体と、

前記本体を支持するタイヤと、

前記タイヤを駆動するモータと、

水素を燃料として発電し前記モータに電力を供給する燃料電池と、

前記乗車部の上部に配置されて水素濃度を出力する請求項1記載のガスセンサと、

前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、前記燃料電池への水素の供給を停止するように制御する制御回路と、を備えた、

自動車。

[16] 前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、前記制御回路の制御により前記本体内に設けられた空間を換気する換気部と、をさらに備えた、

請求項15記載の自動車。

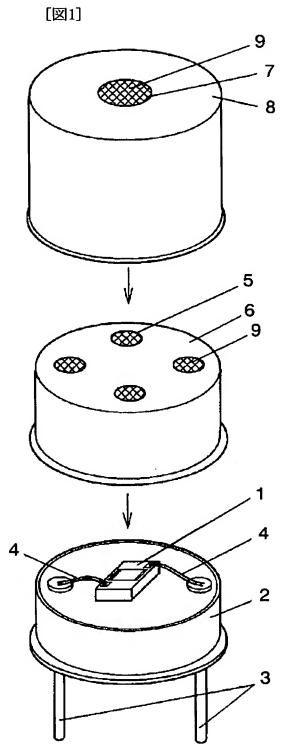
[17] 前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、前記制御回路の制御により警報を発する報知部と、をさらに備えた、

請求項15記載の自動車。

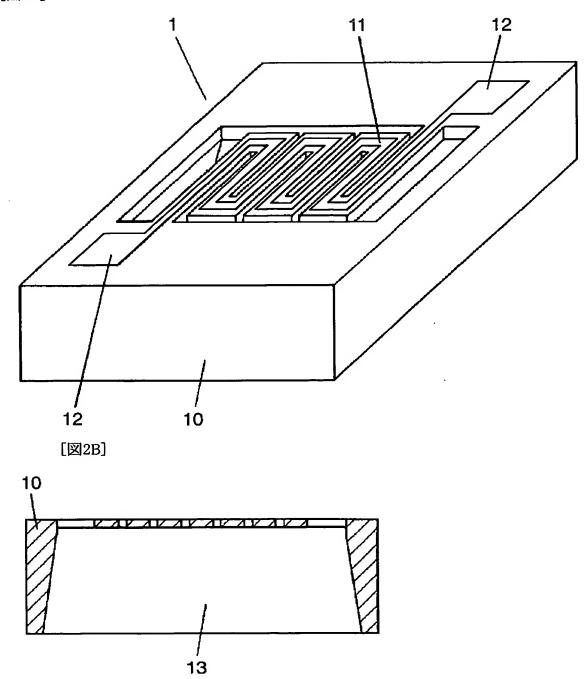
[18] 前記乗車部の湿度を調整するエアコンと、をさらに備え、

前記制御回路は前記ガスセンサの湿度出力をもとに前記乗車部が最適な湿度になるように前記エアコンを制御する、

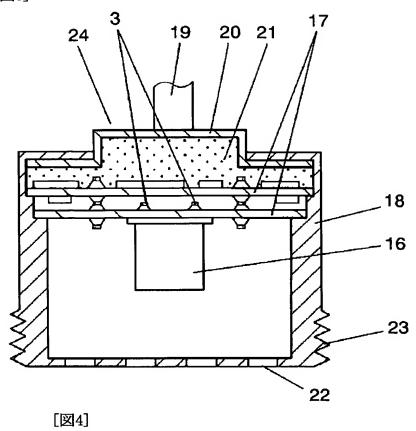
請求項15記載の自動車。

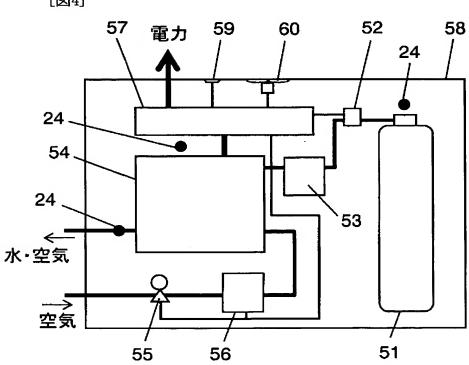


[図2A]

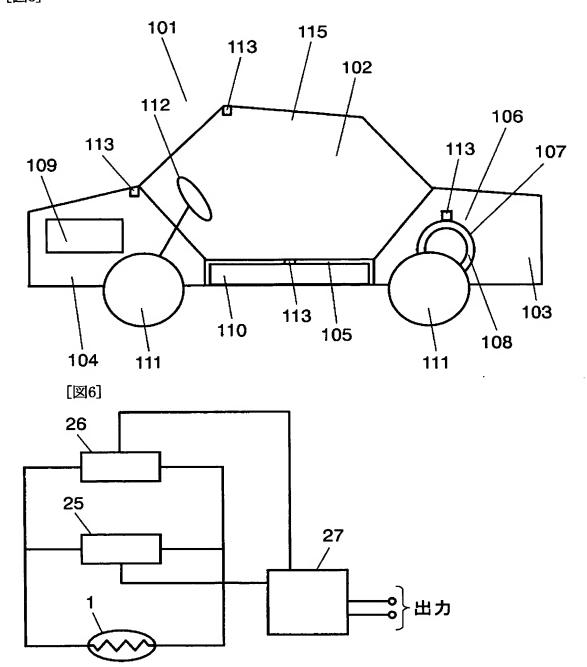


[図3]

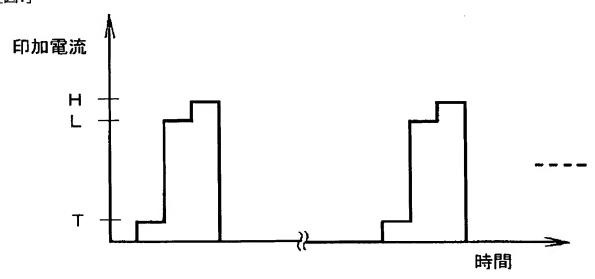




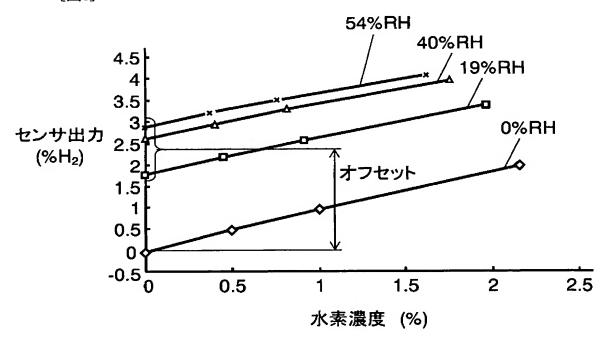




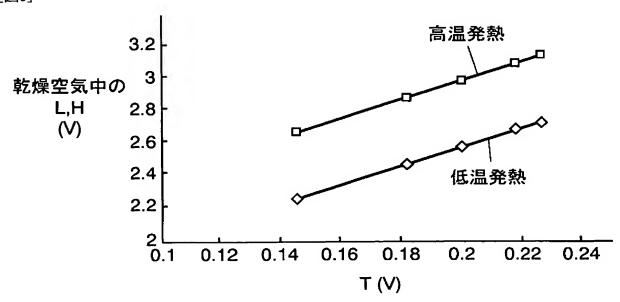


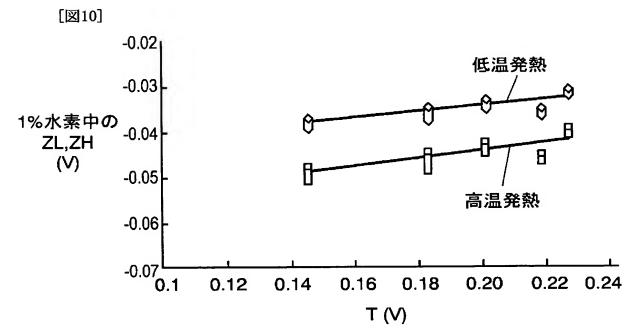


[図8]

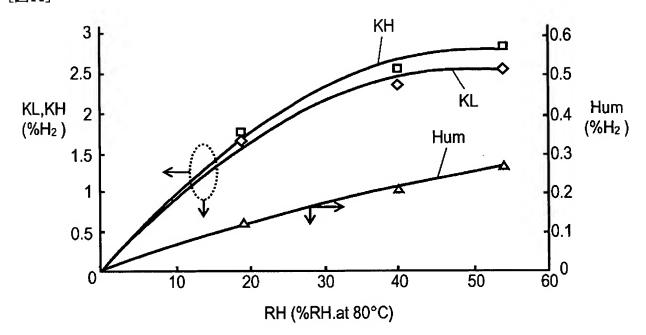


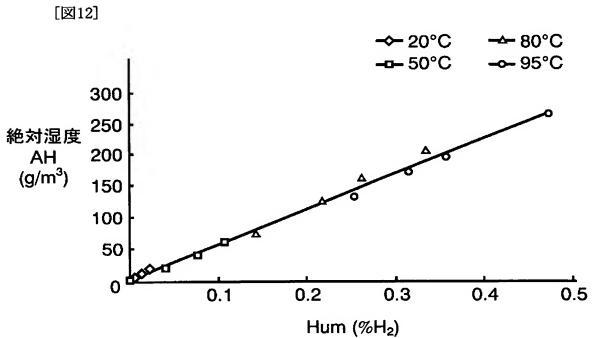
[図9]



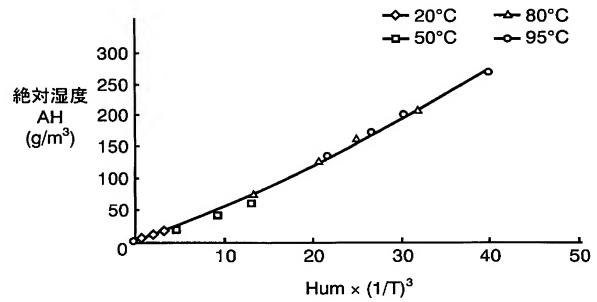




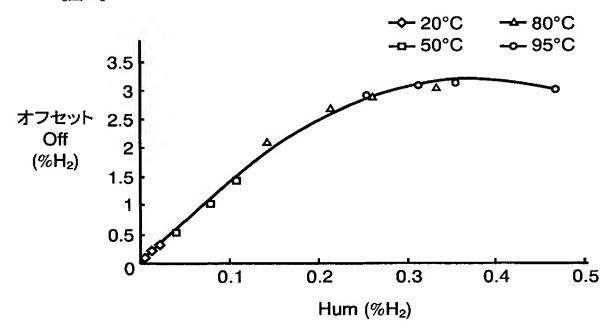








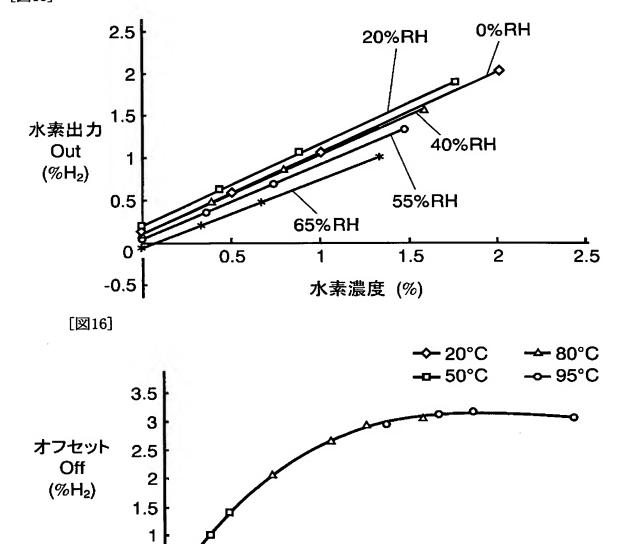
[図14]



[図15]

0.5

0



2

1

3

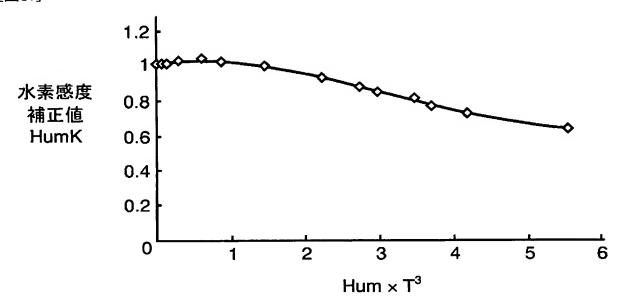
 $Hum \times T^3$

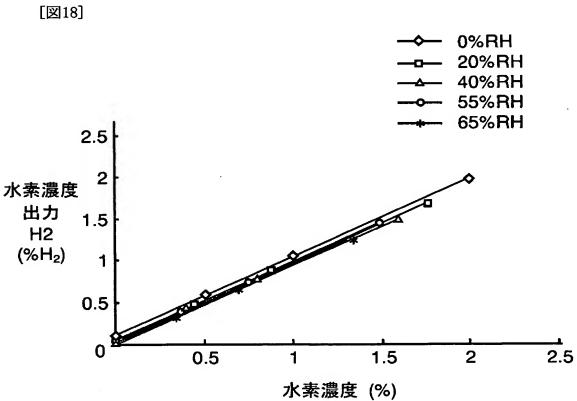
4

6

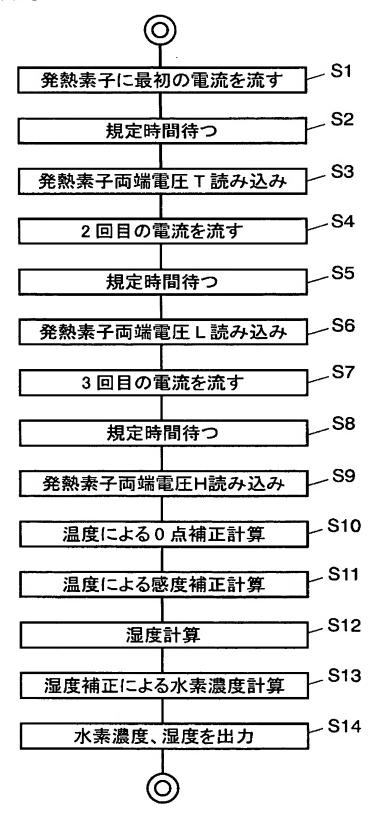
5

[図17]





[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007061

	ATION OF SUBJECT MATTER G01N27/18, B60H3/00, H01M8/00	, но1м8/04			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum docum	nentation searched (classification system followed by classification syste	ssification symbols)			
Jitsuyo Kokai Ji	tsuyo Shinan Koho 1971-2005 To	suyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2005 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP 2004-28716 A (Matsushita I Industrial Co., Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text; all drawings (Family: none)	Electric	1-18		
A	JP 2004-37235 A (Matsushita I Industrial Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text; all drawings (Family: none)	Electric	1-18		
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.		See patent family annex.			
"A" document of to be of part "E" earlier applifiling date "L" document voited to est special rease "O" document re "P" document priority Date of the actual	gories of cited documents: lefining the general state of the art which is not considered cicular relevance cation or patent but published on or after the international which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than date claimed al completion of the international search e, 2005 (07.06.05)	"T" later document published after the int date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the inconsidered novel or cannot be consisted when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent. Date of mailing of the international sear 21 June, 2005 (21.6)	claimed invention cannot be dered to involve an inventive claimed invention cannot be dered to involve an inventive claimed invention cannot be step when the document is a documents, such combination e art family		
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer			
Japanese Patent Office					
Facsimile No.		Telephone No.			

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.7 GO1N 27/18、B60H 3/00、H01M 8/00、H01M 8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.7 G01N 27/00-27/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する 引用文献の カテゴリー*	と認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Ā	JP 2004-28716 A (松下電器産業株式会社) 2004.01.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2004-37235 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1–18

「 C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献